

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP 00/04700

31.07.00

C-Poc/4700

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月21日

REC'D 14 SEP 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第205528号

WIPO

PCT.

E-KU

出 願 人

Applicant (s):

株式会社ユアサコーポレーション

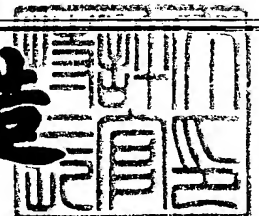
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3069001

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P11032
 【提出日】 平成11年 7月21日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01M 10/40
 【発明の名称】 リチウム電池

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
 アサ コーポレーション内

【氏名】 井土 秀一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
 アサ コーポレーション内

【氏名】 落合 誠二郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
 アサ コーポレーション内

【氏名】 中川 裕江

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
 アサ コーポレーション内

【氏名】 渡辺 俊行

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
 アサ コーポレーション内

【氏名】 紀氏 隆明

【特許出願人】

【識別番号】 000006688

【氏名又は名称】 株式会社 ユアサ コーポレーション

【代表者】 大坪 愛雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035172

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも電極活物質と結着剤を含む正極および負極、少なくともポリマーと電解液からなるゲル電解質からなるセパレータで構成されるリチウム電池において、少なくとも正極、負極、セパレータのいずれか一つ以上の中に含まれる電解液中のリチウム塩濃度が、電解液 1 リットルに対して 1. 5 ～ 5 モルの範囲であることを特徴とするリチウム電池。

【請求項 2】 該リチウム塩が、 LiBF_4 である請求項 1 記載のリチウム電池。

【請求項 3】 該電解液に用いる有機溶媒中の γ-ブチロラクトン含有量が、5 0 重量パーセント以上である請求項 1 または 2 記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】

本発明はリチウム電池に関するもので、さらに詳しくは、リチウム電池の正極、負極、セパレータに用いるゲル電解質の改良に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、携帯電話、P H S、小型パーソナルコンピュータなどの携帯機器類は、エレクトロニクス技術の進展に伴って小型化、軽量化が著しく、これらの機器類に用いられる電源としての電池においても、小型化、軽量化が求められている。

このような用途に期待できる電池の一つとして、リチウム二次電池があり、さらなる高容量化、長寿命化が求められている。

【0 0 0 3】

従来のリチウム電池は、そのイオン伝導体として電解液を使用しているため、いずれも肉厚の金属缶を使用した円筒形あるいは角形が中心であり、薄型形状のものが製造し難い。一方、従来の電解液に代えて固体電解質やゲル電解質を用いたリチウム電池が検討されている。リチウム一次電池においては、電槽や負極に

薄い金属箔を用い、印刷技術を応用して正極やセパレータを形成した薄型形状のものが実用化されている。リチウム二次電池やリチウムイオン二次電池においても、ゲル電解質を用いた薄型形状の電池の実用化に向けて、種々の研究開発がなされている。

【0004】

円筒形あるいは角形リチウム二次電池の場合、正極、負極、およびセパレータからなる極群を円筒形あるいは角形の電槽に挿入した後、液体状の電解液を注液するという工程を経て作製される。これに対し、ゲル電解質リチウム二次電池においては、正極と負極をゲル状の電解質を介して対向させた後、パッキングする方法で作製され、製造工程が簡便になるという利点がある。しかし、このようなゲル電解質電池は、円筒形あるいは角形電池に比較して、高率充放電性能や低温性能が悪いという欠点があった。

【0005】

この原因として、以下のような要因が挙げられる。すなわち、円筒形あるいは角形電池の場合、電解液が液体状のため、電極およびセパレータ中のリチウムイオンの拡散が容易である。これに対し、ゲル電解質電池の場合、電解質がゲル状で、この電解質に含まれるポリマーによりイオンの移動が束縛され、拡散速度が遅くなり、高率充放電および低温充放電性能が劣る欠点があった。

【0006】

ゲル電解質の研究のひとつの流れとして、ポリエチレンオキサイドをポリマー骨格に用い、これにリチウム塩および有機溶媒からなる電解液を加えたものが検討されてきた。リチウム塩や有機溶媒との混合比を規定することにより、現在までに電解液に匹敵する $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ オーダーのリチウムイオン伝導度を実現しており、このゲル電解質を用いたリチウム電池は、ほぼ実用化レベルに至っている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記したようなポリエチレンオキサイドを代表とするゲル電解質を用いたリチウム電池は、低率放電時には十分な電池性能を示すが、高率放電時には

、今なおリチウムイオンの拡散が遅く、電池性能を十分なレベルに保持することが困難であるという問題点があった。

【0008】

本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、特殊な製造工程などを必要とせず、ゲル電解質のイオン伝導度を高いレベルに保持し、ゲル電解質中のリチウムイオンのスムーズな移動を実現することにより、高率放電時にも電池性能を十分なレベルに保持し、長寿命で安定した電池性能を得ることができるリチウム電池を提供することを目的としたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は、少なくとも電極活物質と結着剤を含む正極および負極、少なくともポリマーと電解液からなるゲル電解質からなるセパレータで構成されるリチウム電池において、少なくとも正極、負極、セパレータのいずれか1つ以上の中に含まれる電解液中のリチウム塩濃度が、電解液1リットルに対して1.5～5モルの範囲であることを特徴とするリチウム電池である。また、該リチウム塩が、 LiBF_4 であるリチウム電池である。また、該電解液に用いる有機溶媒中の γ -ブチロラクトン含有量が、50重量パーセント以上であるリチウム電池である。

【0010】

即ち、本発明者らは鋭意検討した結果、通常の2倍以上の高濃度のリチウム塩を溶解した電解液とポリマーよりなるゲル電解質が、高率放電性能時が良好なことを見出し、本発明に到達した。前記ゲル電解質中に含まれるリチウム塩濃度は、電解液1リットルに対して1.5～5モル、好ましくは2～4モル、さらに好ましくは2～3モルである。リチウム塩濃度が1.5モル未満では、電解液中のリチウムイオン濃度が疎となりすぎ、十分なイオン拡散速度を得ることができない。リチウム塩濃度が5モルを越える場合は、イオン解離が阻害され、電解液の粘度も高くなり、イオンの動きが束縛されるので、イオン拡散が遅くなり、また低温などの環境では、リチウム塩の析出も起こりやすくなる。リチウムイオンの拡散が良好で、リチウム塩の析出が起こりにくい濃度として、前記濃度範囲が好

ましい。

【0011】

前記ゲル電解質中に含有させることのできるリチウム塩を形成するアニオンとしては、無機または有機のアニオンが挙げられる。これらのリチウム塩は、必要に応じ、単独もしくは2種以上を併用して用いることができる。無機アニオンの例としては、例えば BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 SCN^- などが挙げられる。有機アニオンの例としては、例えば $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3^-$ ($n=0\sim5$)、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p+1})^-$ ($n, m, p=0\sim5$)、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})^-$ ($n, m=0\sim5$)、 RCOO^- などが挙げられる。これらのアニオン種を持つリチウム塩のうち、熱安定性が良好で、水分混入時の加水分解によるHFの発生の問題が少ないものとして、 LiBF_4 が好ましい。

【0012】

前記ゲル電解質中に含まれる有機溶媒としては、例えばラクトン類 { γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンなど}、鎖状エステル類 {酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなど}、炭酸エステル類 {エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネートなど}、環状エーテル類 {テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランなど}、鎖状エーテル類 {1,2-ジメトキシエタン、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、重合度3以上のポリエチレングリコールジ(C1~C4)アルキルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、重合度2以上のポリプロピレングリコールジ(C1~C4)アルキルエーテルなど}、N-メチルオキサゾリジノン、スルフォラン類 {スルフォラン、2-メチルスルフォランなど}、ニトリル類 {アセトニトリルなど}、スルフォキシド類 {ジメチルスルフォキシドなど}、アミド類 {N,N-ジメチルホルムアミドなど}、ピロリドン類 {N-メチルピロリドンなど}などが挙げられる。これらの有機溶媒は、必要に応じて単独もしくは2種以上を併用して用いることができる。これらの有

機溶媒のうち、誘電率が高く、蒸気圧が低く、引火性が低いものとして、 γ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートが好ましい。熱安定性の良好な LiBF_4 塩と組み合わせた時の高率放電特性が良好となる点で、 γ -ブチロラクトンを 50 重量%以上含有させた有機溶媒がさらに好ましい。

さらに言えば、前記セパレータ中に含まれるゲル電解質は、重合性官能基を分子鎖中に 2 個以上有するモノマーに、リチウム塩と有機溶媒とが共存している状態で硬化させることにより、得られるものであることが望ましい。

【0013】

前記重合性官能基を分子鎖中に 2 個以上有するモノマーの例としては、2 官能（メタ）アクリレート {エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、重合度 2 以上のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、重合度 2 以上のポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン共重合体のジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリレートなど}、3 官能（メタ）アクリレート {トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレートなど}、4 官能以上の多官能（メタ）アクリレート {ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジグリセリンヘキサ（メタ）アクリレートなど} などが挙げられる。

【0014】

【作用】

本発明により、以下のような作用が期待できる。まず第一に、ゲル電解質中のリチウム塩濃度が高いことにより、高率充放電時にリチウムイオンの移動に伴う分極が緩和され、充放電特性が良好となる。

【0015】

第二に、正極、負極、セパレータ中に含まれるリチウム塩濃度が、有機溶媒に対して高まることにより、電解質中の有機溶媒の蒸気圧が下がり、溶剤の揮発に

よる引火が抑えられる。

【0016】

したがって、本発明は、以上の作用が相乗的に得られるため、信頼性に優れ、かつ、初期容量や高率充放電性能、低温性能、安全性などに優れたリチウム電池を容易に提供することができるものである。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の詳細について、実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0018】

(本発明)

図1に本発明のリチウム電池の断面図を示す。図1において、1は正極活物質であるコバルト酸リチウムを主成分とした正極であり、アルミ箔からなる正極集電体3上に塗布されてなる。また、2は負極活物質であるカーボンを中心とした負極であり、銅箔からなる負極集電体4上に塗布されてなる。また、前記正極1と負極2は、ゲル電解質からなるセパレータ5を介して配置されている。この発電要素をさらにアルミラミネートフィルム6で覆い、四方を熱溶着により封止し、リチウム電池としたものである。アルミラミネートフィルムは、一般にアルミ箔の一方の面に、酸変成したポリプロピレンを熱融着し、他面にポリエステルフィルムをドライラミネートしたものが用いられる。

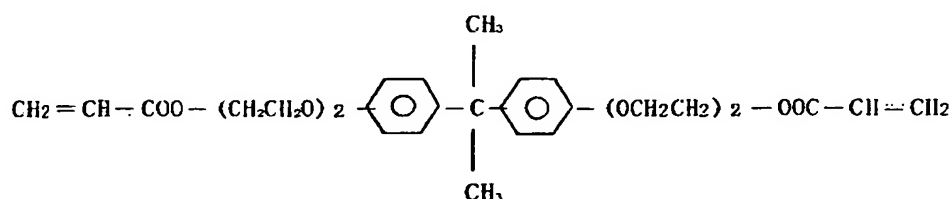
【0019】

次に、上記構成のリチウム電池の製造方法を説明する。はじめに、正極1は以下のようにして得た。まず、正極活物質であるコバルト酸リチウムと、導電剤であるアセチレンブラックと、さらに結着剤であるポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合したものを正極集電体3であるアルミ箔上に塗布した後、乾燥し、合剤厚さが0.1mmとなるようにプレスすることにより、正極活物質シートを得た。次に、γ-ブチロラクトン1リットルに2.2モルのLiBF₄を溶解した電解液に、化1で示される構造を持つアクリレートモノマーを混合した電解質溶液を作製した。これに前記正極活物質シートを浸漬し、電

解質溶液を真空含浸した。続いて、電解質溶液から正極活物質シートを取り出し、電子線照射によりモノマーを重合させて、ポリマーを形成させた。以上の工程により、正極 1 を得た。また、負極 2 は、負極活物質にカーボンを用い、負極集電体 4 に銅箔を用い、導電剤を用いないこと以外は前記正極 1 と同様の方法により、得た。

【 0 0 2 0 】

【化 1】

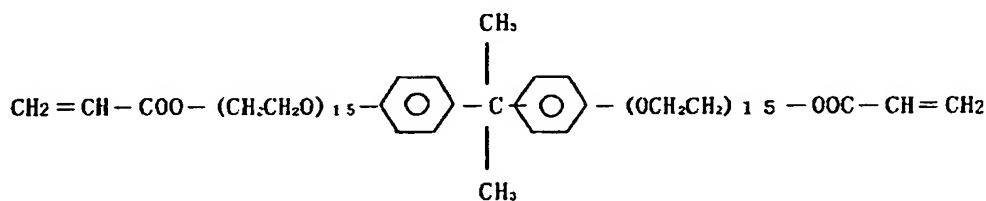


【 0 0 2 1 】

セパレータ 5 は以下のようにして得た。まず、有機溶媒としての γ-ブチロラクトン 1 リットルに 2. 2 モルのリチウム塩である LiBF_4 を溶解した電解液に、化 2 で示される構造を持つ 2 官能アクリレートモノマーを混合し、正極合剤 1 上に塗布した後、電子線照射によりモノマーを重合させてポリマーを形成させ、ゲル電解質セパレータとした。

【 0 0 2 2 】

【化 2】



【 0 0 2 3 】

以上のような原料および製法により電池を作製し、これを本発明電池 A-1 とした。

【 0 0 2 4 】

γ-ブチロラクトン 1 リットルに 1. 5 モルのリチウム塩である LiBF_4 を溶解した電解液を正極、負極およびセパレータに用いたこと以外は、本発明電池 A

1 と同様にして電池を作製し、これを本発明電池 A 2 とした。

【0025】

γ-ブチロラクトン 1 リットルに 3 モルのリチウム塩である LiBF_4 を溶解した電解液を正極、負極およびセパレータに用たこと以外は、本発明電池 A 1 と同様にして電池を作製し、これを本発明電池 A 3 とした。

【0026】

γ-ブチロラクトン 1 リットルに 4 モルのリチウム塩である LiBF_4 を溶解した電解液を正極、負極およびセパレータに用たこと以外は、本発明電池 A 1 と同様にして電池を作製し、これを本発明電池 A 4 とした。

【0027】

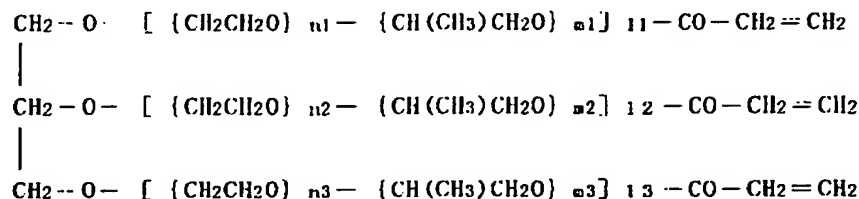
γ-ブチロラクトン 1 リットルに 5 モルのリチウム塩である LiBF_4 を溶解した電解液を正極、負極およびセパレータに用たこと以外は、本発明電池 A 1 と同様にして電池を作製し、これを本発明電池 A 5 とした。

【0028】

セパレータ 5 の作製に使用する 2 官能アクリレートモノマーに代えて、化 3 の構造を有する 3 官能アクリレートモノマー（重量平均分子量、約 8000）を用いたこと以外は本発明電池 A 1 と同様にして電池を作製し、これを本発明電池 C 1 とした。

【0029】

【化 3】



(式中、 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ は 0 以上の整数)

【0030】

γ-ブチロラクトン 1 リットルに 4 モルのリチウム塩である LiBF_4 を溶解した電解液を正極、負極およびセパレータに用たこと以外は、本発明電池 C 1 と

同様にして電池を作製し、これを本発明電池 C 2 とした。

【0031】

(比較例)

γ -ブチロラクトン 1 リットルに 1 モルのリチウム塩である LiBF_4 を溶解した電解液を正極、負極およびセパレータに用いたこと以外は、本発明電池 A 1 と同様にして電池を作製し、これを比較電池 B 1 とした。

【0032】

γ -ブチロラクトン 1 リットルに 6 モルのリチウム塩である LiBF_4 を溶解した電解液を正極、負極およびセパレータに用いたこと以外は、本発明電池 A 1 と同様にして電池を作製し、これを比較電池 B 2 とした。

【0033】

γ -ブチロラクトン 1 リットルに 3 モルのリチウム塩である LiBF_4 を溶解した電解液を正極、負極およびセパレータに用いたこと以外は、本発明電池 C 1 と同様にして電池を作製し、これを本発明電池 D 1 とした。

【0034】

これらの本発明電池 A 1 ~ A 5 および比較電池 B 1、B 2 について、20℃の温度下で 1 mA (0.1 C mA 相当) の電流で終止電圧 4.2 V まで充電した後、放電電流 20 mA の高率放電で 2.7 V まで放電し、放電容量を測定した。測定された本発明の電池 A 1 ~ A 5、比較電池 B 1、B 2 のリチウム塩濃度と放電容量を表 1 に示す。

【0035】

【表 1】

	リチウム塩濃度 (モル/リットル)	放電容量 (mAh)
本発明電池 A 1	2.2	4.0
本発明電池 A 2	1.5	2.5
本発明電池 A 3	3.0	4.5
本発明電池 A 4	4.0	3.0
本発明電池 A 5	5.0	1.8
比較電池 B 1	1.0	1.2
比較電池 B 2	6.0	0.3

【0036】

表 1 の結果から明らかなように、本発明電池 A 1 ~ A 5 は、比較電池 B 1、B 2 と比べ、高率放電時に高い容量が得られている。

【0037】

次に、これらの本発明電池 A 1、A 2 および比較電池 B 1 について、温度 - 2 0 °C の低温下で 1 mA (0 . 1 C mA 相当) の電流で終止電圧 4 . 2 V まで充電した後、放電電流 2 mA の定電流で 2 . 7 V まで放電し、低温での放電容量を測定した。測定された本発明の電池 A 1、A 2、比較電池 B 1 のリチウム塩濃度と放電容量を表 2 に示す。

【0038】

【表 2】

	リチウム塩濃度 (モル / リットル)	放電容量 (m A h)
本発明電池 A 1	2 . 2	7 . 8
本発明電池 A 2	1 . 5	6 . 3
比較電池 B 1	1 . 2	1 . 0

【0039】

表 2 の結果から明らかなように、本発明電池 A 1 および A 2 は、比較電池 B 1 に比べて、低温において非常に高い放電容量が得られている。

【0040】

次に、これらの本発明電池 C 1、C 2 および比較電池 D 1 について、2 0 °C の温度下で 1 mA (0 . 1 C mA 相当) の電流で終止電圧 4 . 2 V まで充電した後、放電電流 2 0 mA の高率放電で 2 . 7 V まで放電し、放電容量を測定した。測定された本発明の電池 C 1、C 2 と比較電池 D 1 のリチウム塩濃度と放電容量を表 3 に示す。

【 0 0 4 1 】

【表 3】

	リチウム塩濃度 (モル／リットル)	放電容量 (m A h)
本発明電池 C 1	2. 2	7. 8
本発明電池 C 2	3. 0	6. 6
比較電池 D 1	1. 2	1. 6

【 0 0 4 2 】

表 3 の結果から明らかなように、本発明の電池 C 1、C 2 は比較電池 D 1 と比較して、放電容量が非常に高い。このことから、本発明はゲルを構成するモノマーが異なっても適用できることがわかる。

【 0 0 4 3 】

なお、本実施例においては、セパレータだけでなく、電極中の電解質にもゲル電解質を用いたが、本発明は電極中電解質の形態を規制するものではない。従って、正極および負極のいずれか一方、あるいは両方ともが電極中の電解質に液状電解質を用いた場合にも、セパレータ中の電解質がゲル電解質である場合には、本発明の効果は有効に得ることができる。

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、特殊な製造工程を必要とせず、初期容量および高率放電性能、低温特性、サイクル寿命に優れたリチウム電池を提供することができるので、工業的価値は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

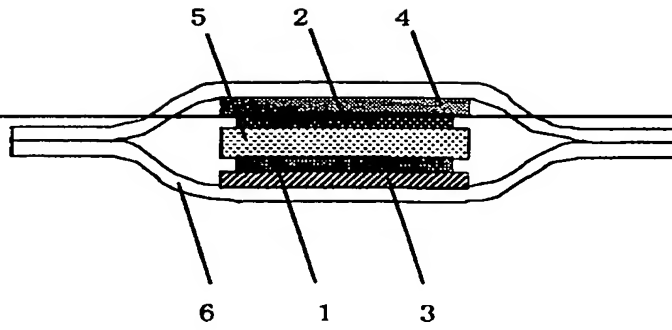
本発明のリチウム電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 5 セパレータ

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 信頼性に優れ、高率充放電性能、低温充放電性能、安全性などに優れたリチウム電池を提供する。

【構成】 少なくとも電極活物質と結着剤を含む正極および負極、少なくともポリマーと電解液からなるゲル電解質からなるセパレータで構成されるリチウム電池において、少なくとも正極、負極、セパレータのいずれか 1 つ以上の中に含まれる電解液中のリチウム塩濃度が、電解液 1 リットルに対して 1. 5 ～ 5 モルの範囲であることを特徴とするリチウム電池とすることで、上記目的を達成できる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 6 8 8]

1. 変更新月日	1 9 9 9 年 7 月 2 日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府高槻市古曽部町二丁目 3 番 2 1 号
氏 名	株式会社ユアサコーポレーション

THIS PAGE BLANK (USPTO)